

51

Int. Cl. 2:

C 11 D 10/02

19

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 11 D 1/14

C 11 D 1/29

C 11 D 3/37

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 57 292 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 57 292

21

Aktenzeichen:

P 28 57 292.1

22

Anmeldetag:

11. 9. 78

43

Offenlegungstag:

28. 2. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

23. 9. 77 V.St.v.Amerika 836127

54

Bezeichnung:

Anionische Oberflächenaktive enthaltendes Waschmittel mit
schmutzablösenden Eigenschaften

71

Anmelder:

The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (V.St.A.)

74

Vertreter:

Beil, W., Dipl.-Chem. Dr.jur.; Wolff, H.J., Dipl.-Chem. Dr.jur.;
Beil, H.Chr., Dr.jur.; Rechtsanwälte, 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Derstadt, Donna Marie; Moeser, Douglas William; Cincinnati,
Ohio (V.St.A.)

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

US 39 85 923

US 39 62 152

DE 28 57 292 A 1

P a t e n t a n s p r ü c h e :

1. Waschmittel, gekennzeichnet durch
 - a) etwa 0,15 bis etwa 25 Gew.% eines Schmutz-ablösenden Polymeren aus Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat mit einem Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylen^{-oxid-}terephthalat von etwa 50:50 bis etwa 90:10, wobei das Polyethylenoxidterephthalat Bindiglieder aus Polyethylenoxid mit einem Molekulargewicht von etwa 600 bis etwa 5 000 aufweist; und
 - b) etwa 5 bis etwa 95 % verträglicher anionischer Oberflächenaktiver in Form von nicht-ethoxylierten C₈₋₁₈-Alkoholsulfaten, mit etwa 1 bis 30 Mol Ethylenoxid kondensiert C₅₋₁₃-Alkoholsulfaten, mit etwa 4 bis 30 Mol Ethylenoxid kondensierten C₁₄₋₂₀-Alkoholsulfaten oder Gemischen davon; wobei nicht mehr als etwa 10 % des Waschmittels aus anderen Arten anionischer Oberflächenaktiver bestehen.
2. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nicht mehr als etwa 25 % des Gesamtgehalts an anionischen Oberflächenaktiven aus unverträglichen Oberflächenaktiven in Form von linear-Alkylbenzolsulfanaten mit etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, mit etwa 1 bis 3 Mol Ethylenoxid kondensierten C₁₄₋₂₀-Alkoholsulfaten oder Gemischen davon bestehen.
3. Waschmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Schmutz-ablösende Polymer ein Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat von etwa 65:35 bis etwa 80:20 aufweist, das Polyethylenoxidterephthalat

ORIGINAL INSPECTED

030009/0565

Polyethylenoxid-Bindeglieder mit einem Molekulargewicht von etwa 1 000 bis etwa 3 000 besitzt und das Molekulargewicht des schmutzabweisenden Polymeren im Bereich von etwa 10 000 bis etwa 50 000 liegt.

4. Waschmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das verträgliche anionische oberflächenaktive Mittel aus C_{10-18} -Alkoholsulfaten, mit etwa 1 bis 10 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{8-13} -Alkoholsulfaten, mit etwa 4 bis 10 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14-18} -Alkoholsulfaten oder Gemischen davon besteht.
5. Waschmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es zu nicht mehr als etwa 5 % aus anderen Arten anionischer Oberflächenaktiver besteht, und dass die verträglichen anionischen Oberflächenaktiven etwa 5 bis etwa 35 % des Mittels ausmachen.
6. Waschmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das verträgliche anionische oberflächenaktive Mittel aus C_{10-11} -Alkoholsulfat, C_{12-13} -Alkoholsulfat, C_{14-15} -Alkoholsulfat, mit etwa 1 Mol Ethylenoxid kondensiertem C_{12} -Alkoholsulfat, mit etwa 2 Mol Ethylenoxid kondensiertem C_{12-13} -Alkoholsulfat, mit etwa 3 Mol Ethylenoxid kondensiertem C_{12-13} -Alkoholsulfat, mit etwa 2 Mol Ethylenoxid kondensiertem C_{13} -Alkoholsulfat, mit etwa 7 Mol Ethylenoxid kondensiertem C_{14-15} -Alkoholsulfat oder Gemischen davon besteht.
7. Waschmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass nicht mehr als etwa 25 % des Gesamtgehalts an anionischem Oberflächenaktiven aus einem unverträglichen Oberflächenaktiven in Form von mit etwa 2,5 Mol

Ethylenoxid kondensiertem C₁₄₋₁₅-Alkoholsulfat, mit etwa 1 Mol Ethylenoxid kondensiertem C₁₄₋₁₅-Alkoholsulfat, linear-Alkylbenzolsulfonat mit durchschnittlich 11,2 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, linear-Alkylbenzolsulfonat mit durchschnittlich etwa 11,8 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, oder Gemischen davon bestehen.

8. Waschmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das unverträgliche Oberflächenaktive nicht mehr als etwa 5 % des Gesamtgehalts an anionischen Oberflächenaktiven ausmacht.
9. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich etwa 1 bis etwa 60 % eines Waschmittelgerüstsalzes enthält.
10. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es etwa 1 bis etwa 20 % eines Co-Oberflächenaktiven in Form von nicht-ionischen Oberflächenaktiven, zwitterionischen Oberflächenaktiven, ampholytischen Oberflächenaktiven oder Gemischen davon enthält.
11. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es etwa 0,25 bis etwa 15 % des Schmutz-ablösenden Polymeren enthält.
12. Waschmittel nach Anspruch 10 in fester Form, dadurch gekennzeichnet, dass es nicht mehr als etwa 10 % nicht-ionischer Co-Oberflächenaktiver enthält.

The Procter & Gamble
Company
Cincinnati, Ohio, V.St.A.

Anionische Oberflächenaktive enthaltendes Waschmittel
mit Schmutz-ablösenden Eigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel, die ausgewählte anionische oberflächenaktive Mittel zusammen mit Schmutz von Polyester ablösenden Copolymeren und meist nur begrenzte Mengen spezifischer Arten unverträglicher anionischer oberflächenaktiver Mittel enthalten. Diese Waschmittel reinigen verschmutzte Gewebe und haben eine Schmutz-ablösende Wirkung sowohl gegenüber fettig/öligem sowie Körperschmutz (zum Beispiel Gesichtsschmutz, Schmutz an Kragen und Manschetten) bei synthetischen Geweben, insbesondere Polyestern, bei Anwendung in wässrigen Waschsyste men. Die vorliegenden Waschmittel erlauben die Verwendung der offenbarten Schmutz-ablösenden Polymeren zusammen mit oberflächenaktiven Systemen, die einen breiten Bereich oberflächenaktiver Mittel enthalten. Ausserdem neigen die vorliegenden Gemische zur Verhütung der erneuten Schmutzablagerung auf Geweben während des Waschens und sie verbessern die Wasserabsorptionseigenschaften von Polyester-Kleidungsstücken, wodurch der Tragekomfort erhöht wird.

Grosse Anstrengungen wurden darauf verwendet, Gemische zu entwickeln, die fähig sind, Geweben aus Polyesterfasern Schmutz-ablösende Eigenschaften zu verleihen. Diese Fasern bestehen meist aus Copolymeren aus Ethylenglycol und Terephthalsäure und werden unter verschiedenen Handelsnamen, zum Beispiel als Dacron, Fortrel, Kodel und Blue-C-Polyester verkauft. Der hydrophobe Charakter der Polyestergerewebe macht das Waschen, insbesondere im Hinblick auf öligen Schmutz und Flecken, schwierig, im Grunde wegen der geringen Benetzbarkeit der Polyesterfasern. Da die Faser ihrerseits hydrophob (oder oleophil) ist, wird auf dem Gewebe abgelagerter öliger Schmutz an die Oberfläche gebunden. Als Ergebnis ist der ölige Schmutz oder Fleck in einem konventionellen wässrigen Waschvorgang schwer zu entfernen.

Es ist bekannt, dass öliger Schmutz viel leichter von hydrophilem Gewebe wie Baumwolle als von hydrophobem Polyestergerewebe entfernt werden kann. Dieser Unterschied bezüglich der Ölbeseitigung wird offenbar durch die grössere Affinität der Baumwollgewebe für Wasser und Oberflächenaktive verursacht. Die unterschiedlichen Hydrophil/hydrophoben Eigenschaften von Baumwolle und Polyester gehen teilweise auf die Grundbausteine der Fasern selbst zurück. Da Polyesterfasern Copolymere aus Terephthalsäure und Ethylenglycol sind, besitzen sie geringere Affinität für Wasser, da sie weniger freie hydrophile Gruppen, das heisst Hydroxyl- oder Carboxylgruppen aufweisen, an denen Wasserstoffbindung erfolgen kann. Bei der Baumwolle, die ein Cellulosematerial ist, liefert die grosse Anzahl hydrophiler Gruppen die Verträglichkeit mit und Affinität für Wasser.

In Bezug auf die Detergenswirkung ist der wichtigste Unterschied zwischen hydrophoben und hydrophilen Geweben die

Neigung öliger Verschmutzungen zur Bildung leicht entfernbarer Tröpfchen beim Vorliegen auf einem hydrophilen Gewebe beim Kontakt mit Wasser und Oberflächenaktiven. Der mechanische Vorgang beim Waschen und der Einfluss synthetischer Detergentien und Gerüststoffe, die gewöhnlich im Waschgang eingesetzt werden, entfernt solche öligen Tröpfchen vom Gewebe. Die Tröpfchenbildung steht im Gegensatz zur Situation, die bei einer hydrophoben Polyesterfaser vorliegt. Da Wasser nicht gut durch hydrophobe Gewebe dringt, besteht die Neigung, dass der ölige Schmutz im Gewebe festgehalten wird, sowohl wegen des hydrophoben Charakters des Gewebes und der fehlenden Affinität öliger Verschmutzungen für Wasser.

Da Polyester- und Polyestermischgewebe wie Polyester/Baumwollmischungen beliebt sind und öliger Verschmutzung ausgesetzt, versuchten die Hersteller von Polyesterfasern und -geweben, den hydrophilen Charakter des Polyesters zu erhöhen, um dem Verbraucher das Waschen zu erleichtern.

Das Problem der Erhöhung des hydrophilen Charakters von Polyestergeweben und -mischgeweben wurde von verschiedenen Seiten angegangen. Zahlreiche dieser Versuche umfassen einen Behandlungsvorgang, der vom Faser- oder Textilerzeuger ausgeführt wird. Zum Beispiel beschreibt die US-PS 3 712 873 (Zenk) die Verwendung von Polyesterpolymeren zusammen mit quaternären Ammoniumsalzen als Gewebebehandlungsmittel. Terpolymere mit einem Molekulargewicht im Bereich von 1 000 bis 100 000 und mit einem Molverhältnis Terephthalsäure:Polyglycol:Glycol von etwa 4,5:3,5:1 werden beschrieben. Diese Mittel werden appliziert durch Aufsprühen oder Aufklotzen auf die synthetisches Polyester- oder Polyamidmaterial enthaltenden Textilien zum Zwecke, die Schmutzablöseeigenschaften dieser Materialien zu ver-

bessern. Die US-PSS 3 959 230 (Hays), 3 479 212 (Robertson et al) und 3 416 952 (McIntyre et al) beschreiben ebenfalls die Verwendung von Ethylenterephthalat/Polyethylenoxid-Terephthalat-Copolymeren bei der Herstellung oder Behandlung von Polyesterartikeln, um diesen erhöhten hydrophilen Charakter zu verleihen und damit die Entfernung von öligem Schmutz zu verbessern.

Es wurde vorgeschlagen, in Waschmittel Schmutz-ablösende Polymere einzuarbeiten, so dass beim Waschen von Polyester enthaltenden Geweben mit diesen Waschmitteln in wässrigen Lösungen die Gewebe modifiziert werden, um die Entfernung ölhaltiger Flecken beim folgenden Waschen zu verbessern. Auch wenn die Gewebe vom Hersteller behandelt werden, so nimmt der Behandlungsvorteil mit dem Alter des Gewebes ab, hauptsächlich wegen der Entfernung des Schmutz-ablösenden Polymeren beim Waschen mit gewöhnlichen Waschmitteln. Die Verwendung von Waschmitteln, die Schmutz-ablösende Polymere enthalten, liefert jedoch gewaschene Textilien mit dem bleibenden Vorteil der Schmutzablösung. Die US-PS 3 962 152 (Nicol et al) offenbart die Verwendung spezifischer Copolymere mit niedrigem Verhältnis Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat in festen Waschmitteln.

Die Verwendung von Schmutz-ablösenden Polymeren mit hohem Verhältnis Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat zusammen mit nicht-ionischen Oberflächenaktiven in Waschmitteln ist bekannt. Die GB-PS 1 377 092 (Bevan et al) lehrt die Verwendung solcher Copolymerer in nicht-ionische Oberflächenaktive enthaltenden Waschmitteln. Es wird darauf hingewiesen, dass die Anwesenheit anionischer Oberflächenaktiver in derartigen Waschmitteln vermieden werden sollte, da solche Oberflächenaktive die Schmutz-ablösenden Eigenschaften des

Gemischs mindern. Die US-PS 4 020 015 (Bevan) beschreibt ferner ein Verfahren, bei dem Schmutz-ablösende Mittel aus Terephthalat-Copolymeren oder Celluloseäther in einem wasserlöslichen, Detergens-verträglichen Träger dispergiert werden zwecks Verwendung in körnigen Waschmitteln. Wiederum wird gelehrt, dass die Anwesenheit anionischer Oberflächenaktiver in derartigen Gemischen die Schmutzablöseigenschaften vermindert.

Die Verwendung von nicht-ionischen Oberflächenaktiven in festen Waschmitteln, insbesondere in sprühgetrockneten Waschmitteln, stellt vor verschiedene Verfahrens- und Verpackungsprobleme. Nicht-ionische Oberflächenaktive haben öligen Charakter und liegen daher im Seifengemisch vor dem Sprühtrocknen als getrennte Phase vor. Diese fehlende Homogenität im Seifengemisch ist bei der Herstellung eines homogenen, sprühgetrockneten Waschpulvers untragbar. Bezüglich der Verpackung kann beim Vorliegen grosser Mengen nicht-ionischer Oberflächenaktiver in einem Waschmittel die oberflächenaktive Komponente durch die Verpackung oder den Behälter des Waschmittels durchschlagen. Es spre^{chen} daher klare Vorteile für die Verwendung anionischer anstelle von nicht-ionischen Oberflächenaktiven in solchen Waschmitteln. Die BE-PS 830 614 offenbart Waschmittel, die Schmutz-ablösende Copolymere aus Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat enthalten und ausserdem anionische Oberflächenaktive aufweisen können. Derartige Gemische erfordern jedoch das Vorliegen freier Härte oder anderer Kationen in der Waschlösung, damit eine angemessene Schmutzablösung erzielt wird. Es wurde nun gefunden, dass man bei Verwendung speziell ausgewählter anionischer Oberflächenaktiver zusammen mit den Schmutz-ablösenden Copolymeren gerüststoffhaltige anionische Wasch-

mittel formulieren kann, die besonders wirksam sind hinsichtlich eines Ablöseeffekts für ölige Verschmutzungen auf hydrophoben Geweben.

Erstes Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Waschmitteln, die ausgezeichnete Reinigungswirkung zeigen und gleichzeitig damit gewaschenen hydrophoben Geweben Schmutz-ablöseeigenschaften erteilen, und die zur Erzielung dieses Ergebnisses nicht die Anwesenheit freier Härte oder anderer Kationen in der Waschlösung benötigen.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Waschmitteln, die die erneute Ablagerung von Schmutz auf den Geweben während des Waschens inhibieren, und die ausserdem die Wasserabsorptionsfähigkeit von Polyester-Kleidungsstücken erhöhen.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von anionische Oberflächenaktive enthaltenden Waschmitteln mit vollem Gerüststoffgehalt, die genau definierte Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat-Polymere als Schmutz-ablösende Bestandteile enthalten.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung von Waschmitteln, die Schmutz-ablösende Polymere mit spezifischen Molverhältnissen zwischen Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat enthalten.

Weiteres Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Waschverfahrens zur verbesserten Entfernung von öliger Verschmutzung aus hydrophoben Fasern.

Zusammenfassung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Waschmittel, die befähigt sind, gleichzeitig zu reinigen und den Geweben erhöhtes Schmutzablösevermögen zu erteilen, insbesondere hydrophoben Fasern wie Polyestern. Die vorliegenden Waschmittel enthalten

- a) etwa 0,15 bis etwa 25 Gew.% eines Schmutz-ablösenden Polymeren enthaltend Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat in einem Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat von etwa 50:50 bis 90:10, wobei das Polyethylenoxidterephthalat Verknüpfungseinheiten aus Polyethylenoxid mit einem Molekulargewicht von etwa 600 bis etwa 5 000 enthält, und
- b) etwa 5 bis etwa 95 % damit verträglicher anionischer Oberflächenaktiver in Form von nicht-ethoxylierten C_8 - C_{18} -Alkoholsulfaten, mit etwa 1 bis 30 Mol Ethylenoxid kondensierten C_5 - C_{13} -Alkoholsulfaten, mit etwa 4 bis 30 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14} - C_{20} -Alkoholsulfaten oder Gemischendavon,

wobei nicht mehr als etwa 10 % des Waschmittels andersartige anionische Oberflächenaktive sind. In bevorzugten Mitteln bestehen nicht mehr als etwa 25 % des Gesamtgehalts an anionischen Oberflächenaktiven im Gemisch aus einem unverträglichen Oberflächenaktiven aus linear-Alkylbenzolsulfonaten mit etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, mit etwa 1 bis 3 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14} - C_{20} -Alkoholsulfaten oder Gemischen davon.

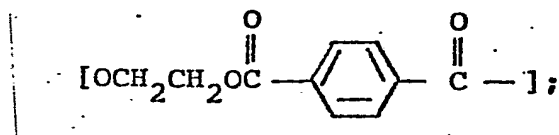
Die vorliegenden Mittel könne auch verschiedene, in Waschmitteln übliche fakultative Hilfsstoffe enthalten.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Waschen unter verbesserter Entfernung öliger Verschmutzungen und Flecken aus hydrophoben Fasern, das das erfindungsgemässe Waschmittel verwendet.

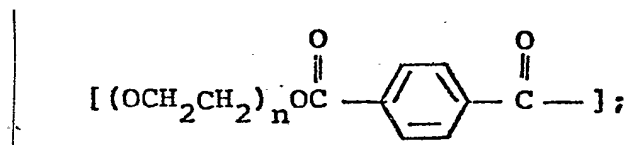
Detaillierte Beschreibung der Erfindung.

Schmutz-ablösendes Polymer

Die erfindungsgemässen Gemische enthalten etwa 0,15 bis etwa 25 %, vorzugsweise etwa 0,25 bis etwa 15 %, besonders bevorzugt etwa 0,5 bis etwa 10 Gew.% eines Schmutz-ablösenden Polymeren, enthaltend Ethylenterephthalatgruppen der Formel



und Polyethylenoxidterephthalatgruppen der Formel



wobei das Molverhältnis Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat im Polymeren von etwa 50:50 bis etwa 90:10 beträgt. Das Molekulargewicht der verknüpfenden Polyethylenoxid-Einheiten liegt im Bereich von etwa 600 bis etwa 5 000, das heisst, dass n in obiger Formel eine ganze Zahl von etwa 14 bis 110 bedeutet. Die Polymeren können ein durchschnittliches Molekulargewicht im Bereich von etwa 5 000 bis etwa 200 000 besitzen. Sie sind durch eine willkürliche Polymerstruktur gekennzeichnet, das heisst, daß Ethylenterephthalat und Polyethylenoxidterephthalat

in allen möglichen Kombinationen vorliegen können.

Bevorzugte Polymere sind solche mit Molverhältnissen Ethylenterephthalat/Polyethylenoxidterephthalat von etwa 65:35 bis etwa 90:10, vorzugsweise von etwa 65:35 bis etwa 80:20, die verknüpfende Polyethylenoxid-Einheiten mit einem Molekulargewicht von etwa 750, vorzugsweise etwa 1 000 bis etwa 3 000 und ein Molekulargewicht des Polymeren von etwa 10 000 bis etwa 50 000 aufweisen.

Ein Beispiel eines handelsüblichen Polymeren dieser Art ist ein Produkt der ICI United States, Inc., Handelsbezeichnung "Milease T", das im ICI Technical Bulletin 431R beschrieben wird.

Beispiele für Polymere, die erfindungsgemäss verwendet werden können, zeigt folgende Tabelle 1.

Tabelle 1

	A	B	C	D
Mol Ethylenterephthalat (ET)	70	50	70	90
Mol Ethylenoxid-terephthalat(EOT)	30	50	30	10
Molekulargewicht des Ethylenoxids im EOT	1 496	1 144	704	4 400
Molekulargewicht des Polymeren	20 000	50 000	40 000	100 000

Die Schmutz-ablösenden Polymeren ziehen auf hydrophobe Fasern, insbesondere Polyester, unter den Bedingungen des Waschvorgangs auf, offensichtlich als Ergebnis der Anwesenheit hydrophober Ethylenoxidterephthalatgruppen.

Die erfindungsgemäss verwendeten Schmutz-ablösenden Polymeren können durch konventionelle bekannte Polymerisationsverfahren hergestellt werden, wobei man solche Molverhältnisse der Ausgangsmaterialien anwendet, dass die oben genannten kritischen Verhältnisse Ethylenterephthalat zu Polyethylenoxidterephthalat entstehen. Beispielsweise können die in der US-PS 3 479 212 (Robertson et al) beschriebenen Verfahren zur Herstellung geeigneter Polymerer verwendet werden, falls man die entsprechenden Ausgangsmonomeren verwendet. Eine bevorzugte Gruppe von Polymeren zur vorliegenden Verwendung wird auf folgende Weise hergestellt:

194,4 g Dimethylterephthalat,

155 g Ethylenglycol,

420 g Polyethylenoxid (Molekulargewicht 1540),

0,44 g 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol und

0,0388 g Antimontrioxid

werden in einem Reaktionsgefäss vermischt und unter Rühren 4 1/2 Std. auf 194 bis 234 °C erhitzt. Während dieser Zeit destilliert Methanol aus dem Reaktionsgefäss ab. Nach der Zugabe von 0,041 g einer 24,8 %igen Lösung von Phosphorsäure in Ethylenglycol zum obigen Gemisch wird das geschmolzene Gemisch in ein Polymerisationsrohr überführt und auf 282 °C erhitzt. Nachdem überschüssiges Glycol mit einem raschen Stickstoffstrom abgeblasen wurde, wird der Druck auf 0,1 mm Hg gesenkt und die Polymerisation noch 15 Min. fortgeführt. Dispersionen des so hergestellten Polymeren können erhalten werden, indem man das geschmolzene Polymer in einem Waring-Mischer mit Wasser vermischt.

Oberflächenaktive Komponente

Die erfindungsgemässen Waschmittel enthalten etwa 5 bis etwa 95 %, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 35 %, und besonders bevorzugt etwa 10 bis etwa 25 Gew.% genau definierter verträglicher anionischer Oberflächenaktiver. Diese Oberflächenaktiven umfassen die Verbindungen, die erhalten werden durch Sulfatieren von C_8 - C_{18} -Alkoholen (C_8 - C_{18} -Alkoholsulfate), die Produkte, die erhalten werden durch Sulfatieren von mit etwa 1 bis 30 Mol Ethylenoxid kondensierten C_5 - C_{13} -Alkoholen, die Verbindungen, die erhalten werden durch Sulfatieren von mit etwa 4 bis 30 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14} - C_{20} -Alkoholen und Gemische dieser Oberflächenaktiven. Derartige Oberflächenaktive sind in der Waschmittelkunde bekannt und eingehend beschrieben in "Surface Active Agents" von Schwartz und Perry, Interscience Publishers, Inc., New York, 1949, insbesondere Bd. I, S. 53-66.

Bevorzugte nicht-ethoxylierte Alkoholsulfate zur Verwendung in den erfindungsgemässen Gemischen sind solche, die aus C_{10} - C_{18} -, insbesondere C_{10} - C_{15} -Alkoholen erhalten sind. Bevorzugte ethoxylierte Alkoholsulfate sind unter anderen solche, die im Mittel etwa 1 bis 10 Ethylenoxidgruppen aufweisen, und solche, die aus C_8 - C_{13} -, insbesondere C_{10} - C_{13} -Alkoholen erhalten wurden. Weiterhin bevorzugt werden Alkoholsulfat-ethoxylate aus C_{14} - C_{18} -Alkoholen, die im Mittel etwa 4 bis 10 Mol Ethylenoxid aufweisen. Besonders bevorzugte anionische Oberflächenaktive zur Verwendung in den erfindungsgemässen Gemischen sind unter anderen C_{10-11} -Alkoholsulfat, C_{12-13} -Alkoholsulfat, C_{14-15} -Alkoholsulfat, Talgalkoholsulfat, C_{12} -Alkoholsulfat, mit etwa 1 Mol Ethylenoxid kondensiert, C_{12-13} -Alkoholsulfat,

mit etwa 2 Mol Ethylenoxid kondensiert, C_{12-13} -Alkoholsulfat, mit etwa 3 Mol Ethylenoxid kondensiert, C_{13} -Alkoholsulfat, mit etwa 2 Mol Ethylenoxid kondensiert, C_{14-15} -Alkoholsulfat, mit etwa 7 Mol Ethylenoxid kondensiert, und Gemische dieser Oberflächenaktiven.

Die erfindungsgemässen Waschmittel sind ferner so formuliert, dass sie nicht mehr als etwa 10 %, vorzugsweise nicht mehr als etwa 5 % anionischer Oberflächenaktiver, die von den vorstehend aufgezählten verträglichen Oberflächenaktiven verschieden sind, enthalten. Bevorzugte Gemische sind solche, bei denen nicht mehr als etwa 25 %, vorzugsweise nicht mehr als etwa 15 %, besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 5 % der gesamten anionischen oberflächenaktiven Komponente der Mischung aus linear-Alkylbenzolsulfonaten mit etwa 8 bis etwa 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, mit etwa 1 bis 3 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14-20} -Alkoholsulfaten oder Gemischen dieser Oberflächenaktiven bestehen. Auch diese Oberflächenaktiven sind in der Waschmittelkunde bekannt und von Schwartz und Perry, loc. cit., eingehend beschrieben. Die Anwesenheit solcher unverträglicher Oberflächenaktiver, auch in den vorstehend angegebenen relativ kleinen Mengen, setzt das Schmutzablöseverhalten der erfindungsgemässen Mittel drastisch herab, auch wenn die vorstehend genannten verträglichen Oberflächenaktiven ebenfalls vorliegen. Bevorzugte Gemische sind solche, in denen die Menge an mit 1 bis 3 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14-15} -Alkoholsulfaten und linear-Alkylbenzolsulfonaten mit etwa 11 bis 18 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere die Menge an mit etwa 2,5 Mol Ethylenoxid kondensierten C_{14-15} -Alkoholsulfaten, mit etwa 1 Mol Ethylenoxid kondensiertem C_{14-15} -Alkoholsulfat, linear-Alkylbenzolsulfonat mit durchschnittlich 11,2 Kohlenstoffatomen im Alkylrest oder linear-Alkylbenzolsulfonat mit

durchschnittlich 11,8 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie oben beschrieben, begrenzt ist. Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Mittel sind von diesen unverträglichen anionischen Oberflächenaktiven im wesentlichen frei (Gehalt nicht mehr als etwa 1 oder 2 Gew.%).

Die erfindungsgemässen Waschmittel können auch andere Arten oberflächenaktiver Mittel, die in Waschmittelgebräuchlich sind, enthalten, solange die vorstehend definierten verträglichen Oberflächenaktiven vorliegen und die Menge an unverträglichen Oberflächenaktiven der vorstehend definierten Art begrenzt ist. Gemäss einer Ausführungsform können die erfindungsgemässen Mittel daher etwa 1 bis etwa 20 %, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 15 % eines nicht-ionischen, zwitterionischen oder ampholytischen Co-Oberflächenaktiven oder ein Gemisch solcher Co-Oberflächenaktiver enthalten. Werden die erfindungsgemässen Mittel in fester Form formuliert, so zum Beispiel als Granulate oder Pulver, so bevorzugt man, daß sie nicht mehr als etwa 10 %, vorzugsweise nicht mehr als etwa 5 %, und besonders bevorzugt nicht mehr als etwa 2 % nicht-ionischer Co-Oberflächenaktiver enthalten, da die Anwesenheit grösserer Mengen dieser Co-Oberflächenaktiven zu Verarbeitungs- und Verpackungsproblemen der vorstehend erwähnten Art führen kann. Derartige Co-Oberflächenaktive sind bekannt und insbesondere in den US-PSS 3 717 630 (Booth) 3 332 880 (Kessler et al) beschrieben. Beispiele für zur Verwendung in den vorliegenden Gemischen geeignete Co-Oberflächenaktive, die nicht einschränkend aufzufassen sind, sind folgende:

Überlicherweise sind nicht-ionische oberflächenaktive Verbindungen, die hergestellt werden durch Kondensation von Ethylenoxid mit einer organischen hydrophoben Verbindung, die gewöhnlich aliphatischer oder alkylaromatischer Art ist. Die Länge des hydrophilen Polyoxyethylenrests, der mit einer speziellen hydrophoben Verbindung kondensiert wird, kann leicht eingestellt werden, so dass man eine wasserlösliche Verbindung mit erwünschtem Ausgleich zwischen hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften erhält. Beispiele geeigneter nicht-ionischer Oberflächenaktiver sind:

1. Die Polyethylenoxid-Kondensate von Alkylphenolen.

Zu diesen Verbindungen gehören die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen mit einem Alkylrest mit etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatomen in gerader oder verzweigter Kette und Ethylenoxid, wobei das Ethylenoxid in Mengen entsprechend 5 bis 25 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkylphenol vorliegt. Der Alkylsubstituent in diesen Verbindungen kann zum Beispiel aus polymerisiertem Propylen, Diisobutylene und dergleichen entstanden sein. Beispiele für Verbindungen dieser Art umfassen ein Nonylphenol, kondensiert mit etwa 9,5 Mol Ethylenoxid pro Mol Nonylphenol, Dodecylphenol, kondensiert mit etwa 12 Mol Ethylenoxid pro Mol Phenol, Dinonylphenol, kondensiert mit etwa 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Phenol und Diisooctylphenol, kondensiert mit etwa 15 Mol Ethylenoxid pro Mol Phenol. Zu handelsüblichen nicht-ionischen Oberflächenaktiven dieser Art gehören die Produkte Igepal CO-630 (GAF Corporation) und Triton X-45, X-114, X-100 und X-102 (Röhm und Haas Company).

2. Die Kondensationsprodukte aus aliphatischen Alkoholen und Ethylenoxid. Die Alkylkette des aliphatischen Alkohols kann geradkettig oder verzweigt sein und enthält im allgemeinen etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatome. Beispiele solcher ethoxylierter Alkohole umfassen das Kondensationsprodukt aus etwa 6 Mol Ethylenoxid und 1 Mol Tridecanol, Myristylalkohol, kondensiert mit etwa 10 Mol Ethylenoxid pro Mol Myristylalkohol, das Kondensationsprodukt aus Ethylenoxid und Kokosnussfettalkohol, wobei der Kokosnussalkohol ein Gemisch aus Fettalkoholen mit Alkylketten von 10 bis 14 Kohlenstoffatomen Länge ist und wobei das Kondensat im Durchschnitt etwa 6 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol aufweist, und das Kondensationsprodukt aus etwa 9 Mol Ethylenoxid und dem genannten Kokosnussalkohol. Beispiele für handelsübliche, nicht-ionische Oberflächenaktive dieser Art sind unter anderen Tergitol 15-S-9 (Union Carbide Corporation), Neodol 23-6,5 (Shell Chemical Company) und Kyro EOB (The Procter & Gamble Company).

3. Die Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid und einer hydrophoben Base, welche durch Kondensation von Propylenoxid mit Propylenglycol entstanden ist. Der hydrophobe Teil dieser Verbindungen besitzt ein Molekulargewicht von etwa 1500 bis 1800 und ist selbstverständlich wasserunlöslich. Die Addition von Polyoxyethylenresten an diesen hydrophoben Teil erhöht die Wasserlöslichkeit des Moleküls insgesamt und das Produkt bleibt flüssig, bis der Polyoxyethylengehalt etwa 50 % des Gesamtgewichts des Kondensationsprodukts ausmacht. Beispiele für Verbindungen dieser Art sind einige handelsübliche Pluronic-Oberflächenaktive der Wyandotte Chemicals Company.

4. Die Kondensationsprodukte aus Ethylenoxid und dem Produkt der Reaktion von Propylenoxid mit Ethylen-diamin. Der hydrophobe Teil dieser Produkte besteht aus dem Reaktionsprodukt aus Ethylendiamin und überschüssigem Propylenoxid, wobei dieser Teil ein Molekulargewicht von etwa 2500 bis etwa 3000 besitzt. Dieser hydrophobe Teil wird mit Ethylenoxid bis zu solchem Grad kondensiert, dass das Kondensationsprodukt etwa 40 bis etwa 80 Gew.% Polyoxyethylen und ein Molekulargewicht von etwa 5000 bis etwa 11000 aufweist. Beispiele für derartige, nicht-ionische Oberflächenaktive sind bestimmte handelsübliche Tetronic-Verbindungen der Wyandotte Chemicals Corporation.

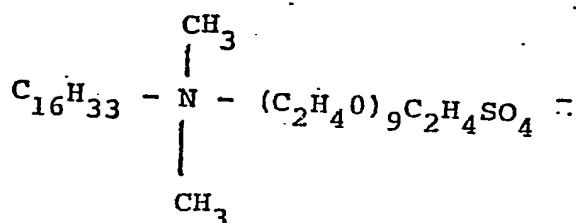
Nicht-ionische Oberflächenaktive können auch semi-polarer Natur sein wie die wasserlöslichen Aminoxide mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und zwei Alkyl- oder Hydroxyalkylresten mit 1 bis etwa 3 Kohlenstoffatomen, die wasserlöslichen Phosphinoxide mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und zwei Alkyl- oder Hydroxyalkylresten mit etwa 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und die wasserlöslichen Sulfoxide mit einem Alkylrest mit etwa 10 bis 28 Kohlenstoffatomen und einem Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Ein weiteres, für vorliegende Zwecke geeignetes nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel ist ein Gemisch aus "Oberflächenaktivem" und "Co-Oberflächenaktivem" der in der BE-PS 821 093 genannten Art. Unter die Bezeichnung "nicht-ionische Oberflächenaktive" fallen diese Gemische nach Collins.

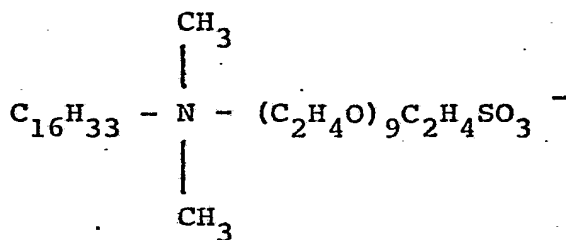
Ampholytische Oberflächenaktive umfassen Derivate aliphatischer heterocyclischer sekundärer und tertiärer Amine, in denen der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigt sein kann und in denen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und mindestens ein aliphatischer Substituent eine anionische, wasserlöslich machende Gruppe enthält.

Zwitterionische Oberflächenaktive umfassen Derivate aliphatischer quaternärer Ammonium-, Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen, in denen die aliphatischen Reste geradkettig oder verzweigt sein können und in denen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und einer eine anionische, wasserlöslich machende Gruppe enthält. Besonders bevorzugte zwitterionische Materialien sind die ethoxylierten Ammoniumsulfonate und -sulfate, die in den US-PSS 3 925 262 und 3 929 678 beschrieben werden. Die Zugabe dieser spezifischen zwitterionischen Oberflächenaktiven zu den erfindungsgemässen Gemischen führt zu Waschmitteln, die erdigen und öligen Schmutz in ausgezeichneter Weise von Polyestergeweben entfernen.

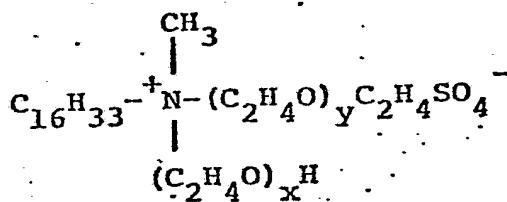
Besonders bevorzugte ethoxylierte zwitterionische Co-Oberflächenaktive sind solche der Formeln



und



Weitere bevorzugte zwitterionische Oberflächenaktive sind solche der Formel



worin die Summe aus x + y etwa 15 beträgt.

Die erfindungsgemässen Waschmittel können Waschmittelgerüstsalze, insbesondere alkalische mehrwertige anionische Gerüstsalze enthalten. Diese alkalischen Salze dienen zur Einstellung des pH-Wertes der Reinigungslösung auf einen Wert im Bereich von etwa 7 bis etwa 12, vorzugsweise von etwa 8 bis etwa 11, und sie ermöglichen es der oberflächenaktiven Komponente, eine wirksame Reinigung auszuführen, auch wenn Härtekationen in der Waschlösung vorhanden sind. Man bevorzugt eine Anwesenheit der Gerüstsalze von etwa 1 bis etwa 60 %, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 50 % des Waschmittels; doch können durch entsprechende Auswahl der Oberflächenaktiven und der anderen Bestandteile auch wirksame Waschmittel formuliert werden, die von

Gerüstsalzen frei oder praktisch frei sind. Aus ökologischen Gründen enthält eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Mittels nicht mehr als etwa 25 % Phosphatgerüststoffe.

Geeignete Waschmittelgerüstsalze zur vorliegenden Verwendung sind mehrwertige anorganische oder mehrwertige organische Verbindungen oder Gemische davon. Nicht als Einschränkung zu verstehende Beispiele geeigneter wasserlöslicher, anorganischer, alkalischer Waschmittelgerüstsalze sind unter anderen die Alkalimetallcarbonate, -borate, -phosphate, -polyphosphate, -bicarbonate, -silicate und -sulfate.

Spezifische Beispiele für derartige Salze sind die Natrium- und Kaliumtetraborate, -perborate, -bicarbonate, -carbonate, -tripolyphosphate, -orthophosphate, -pyrophosphate und -hexametaphosphate.

Beispiele für geeignete organische alkalische Waschmittelgerüstsalze sind unter anderen:

1. wasserlösliche Aminopolyacetate, zum Beispiel Natrium- und Kaliummethyldiamintetraacetat, -nitrilotriacetat und -N-(2-hydroxyethyl)nitrilotriacetat ;
2. wasserlösliche Salze der Phytinsäure, zum Beispiel Natrium- und Kaliumphytat;
3. wasserlösliche Polyphosphonate, einschliesslich der Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der Ethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonsäure, Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze der Methyldiphosphonsäure und dergleichen.

Weitere, vorliegend geeignete organische Gerüstsalze sind die in der US-PS 3 364 103 beschriebenen Polycarboxylate, einschliesslich der wasserlöslichen Salze der Mellitsäure. Die wasserlöslichen Salze der Polycarboxylatpolymeren und -copolymeren, die in der US-PS 3 308 067 beschrieben sind, eignen sich ebenfalls als Gerüststoffe in den vorliegenden Gemischen.

Die Alkalimetallsalze der organischen und anorganischen mehrwertigen anionischen Gerüstsalze und der vorstehend beschriebenen verträglichen anionischen Oberflächenaktiven werden aus Kostengründen bevorzugt, jedoch können auch die Ammonium- und Alkanolammoniumsalze, zum Beispiel die Triethanolammonium-, Diethanolammonium- und Monoethanolammoniumsalze und ähnliche wasserlösliche Salze der vorstehenden verträglichen Detergens- und Gerüststoffanionen verwendet werden.

Eine weitere Klasse von Waschmittelgerüststoffen, die erfindungsgemäss verwendet werden können, sind die unlöslichen Natriumaluminosilicate, insbesondere die in der BE-PS 814 874 beschriebenen. Diese Patentschrift offenbart und beansprucht Waschmittel, die Natriumaluminosilicate der Formel $\text{Na}_z(\text{AlO}_2)_z(\text{SiO}_2)_y \cdot \text{XH}_2\text{O}$ enthalten, worin z und y ganze Zahlen von mindestens 6 bedeuten, wobei das Molverhältnis von z zu y im Bereich von 1,0:1 bis etwa 0,5:1 liegt, und worin X eine ganze Zahl von etwa 15 bis 264 bedeutet, wobei diese Aluminosilicate eine Calciumionenaustauschkapazität von mindestens 200 mg-Äquivalent/g und eine Calciumionenaustauschgeschwindigkeit von mindestens 1,9°/Minute/g besitzen. Ein bevorzugtes Material dieser Art ist $\text{Na}_{12}(\text{SiO}_2 \cdot \text{AlO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$.

Auch Gemische aus organischen und/oder anorganischen Gerüststoffen können verwendet werden. Ein derartiges Gerüststoffgemisch wird in der CA-PS 755 038 beschrieben, es besteht aus einem ternären Gemisch aus Natriumtripolyphosphat, Trinatriumnitrilotriacetat und Trinatriumethan-1-hydroxy-1,1-diphosphonat.

Zu weiteren bevorzugten Gerüststoffen, die in den erfindungsgemässen Waschmitteln verwendet werden können, gehören die Alkalimetallcarboxymethyltartronate, die als Handelsprodukte erhältlich sind mit etwa 76 % des Wirkstoffs zusammen mit etwa 7 % Ditartronat, etwa 3 % Diglycolat, etwa 6 % Natriumcarbonat und etwa 8 % Wasser; und wasserfreies Natriumcarboxymethylsuccinat, das als Handelsprodukt erhältlich ist mit etwa 76 % des Wirkstoffs und etwa 22,6 % Wasser und einem Gemisch anderer organischer Materialien wie Carbonaten.

Zwar können sämtliche der vorstehenden alkalischen, mehrwertigen Gerüststoffe erfindungsgemäss verwendet werden, jedoch werden Natriumtripolyphosphat, Natriumnitrilotriacetat, Natriummellitat, Natriumcitrat und Natriumcarbonat als Gerüstsalze bevorzugt. Besonders Natriumtripolyphosphat wird als Gerüststoff bevorzugt, sowohl aufgrund seiner Waschmittel-Gerüststoffwirkung als auch wegen seiner Fähigkeit, Illit- und Kaolinit-Ton-Verschmutzungen zu suspendieren und ihre erneute Ablagerung auf der Gewebeoberfläche zu verhindern.

Auch Bleichmittel können den erfindungsgemässen Waschmitteln einverleibt werden. Beispiele typischer Bleichmittel sind chloriertes Trinatriumphosphat und die Natrium- und Kaliumsalze der Dichlorisocyanursäure.

Die erfindungsgemässen Waschmittel können auch andere Hilfsstoffe, die in konventionellen Waschmitteln üblich sind, enthalten. Beispiele derartiger Bestandteile sind die verschiedenen Schmutzsuspendiermittel wie Carboxymethylcellulose, Korrosionsinhibitoren, Farbstoffe, Füllstoffe wie Natriumsulfat und Kieselsäure, optische Aufheller, Schaumdämpfer, keimtötende Mittel, den pH-Wert einstellende Mittel, Mittel gegen das Knittern, Enzyme, Enzymstabilisatoren, Duftstoffe, Gewebeweichmacher und Mittel gegen statische Aufladung und dergleichen.

Die erfindungsgemässen Waschmittel werden im Waschverfahren verwendet, indem man eine wässrige Lösung bildet, die etwa 0,01 (100 ppm) bis 0,35 % (3500 ppm), vorzugsweise etwa 0,03 bis 0,3 %, und besonders bevorzugt etwa 0,05 bis etwa 0,25 % des erfindungsgemässen Waschmittels enthält, und die verschmutzte Wäsche in dieser Lösung bewegt. Dann wird die Wäsche gespült und getrocknet. Bei derartiger Verwendung führen die erfindungsgemässen Mittel zu ausgezeichneter Reinigung und zu Vorteilen hinsichtlich der späteren Aufnahme öligen Schmutzes durch die Gewebe, insbesondere was die Entfernung öliger Verschmutzungen aus hydrophoben Fasern wie Polyester betrifft. Die wiederholte Verwendung dieser Waschmittel erhöht den erzielten Schmutz-ablösenden Effekt.

Sämtliche Angaben von Prozentsen, Teilen und Mengenverhältnissen beziehen sich auf das Gewicht, falls nichts Anderes angegeben.

Die folgenden, nicht als Einschränkung zu wertenden Beispiele illustrieren die erfindungsgemässen Waschmittel und das Verfahren.

Beispiel 1

Das Schmutzablösevermögen der erfindungsgemässen Waschmittel wurde auf folgende Weise getestet. Falls nichts Anderes angegeben, liegen die oberflächenaktiven Sulfate und Sulfonate in sämtlichen Beispielen der Beschreibung in Form von Natriumsalzen vor.

Eine automatische Miniwaschmaschine wurde mit 5,7 l künstlich weichgemachtem Wasser von 37,8 °C gefüllt. Dem Waschwasser wurden Härteionen entsprechend 6,7 Grad (Verhältnis Calcium zu Magnesium 3:1) zugesetzt. Dann wurde eine ausreichende Menge der zu testenden oberflächenaktiven Komponente dem Waschwasser als 5 %ige wässrige Lösung zugegeben, derart, dass eine Konzentration von 168 Teilen pro Million in der Waschlösung entstand. Sodann wurde Milease T, ein bevorzugtes Polymer gemäss der Erfindung (Handelsprodukt der ICI United States), als 5 %ige wässrige Suspension zugesetzt, derart, dass eine Konzentration von 20 Teilen pro Million in der Waschlösung entstand. Die Waschlösung wird 2 Min. bewegt. Dann werden drei 12,7 x 12,7 cm grosse Proben aus weissem 100 %igem Polyestergewirk und fünf 27,9 x 27,9 cm grosse Proben aus Baumwollfrottee in die Waschlösung gelegt, 10 Min. darin bewegt und dann geschleudert. Dann wiederholte die Maschine den Wasch- und Schleudergang und die Gewebe wurden getrocknet. Das gesamte Wasch- und Trockenvorgang wurde sodann mit jeder Gruppe von Proben wiederholt.

Sechs der getrockneten Polyesterproben wurden in der Mitte mit etwa 100 Mikrolitern verschmutztem Motoröl beschmutzt, das mit einer Mikrospritze aufgetragen wurde. Die Proben wurden über Nacht liegengelassen, wobei die Flecken im

allgemeinen sich auf einen Durchmesser von etwa 2,5 bis 3,8 cm ausweiteten. Dann wurde die Reflexion der Proben in einem Gardner-Colorimeter abgelesen (Öffnung 12,7 mm, nur Ablesung "L"). Der Wert im Zentrum des Flecks (L_b) und der Wert für den weissen Hintergrund (L_v) wurden bei jeder Probe bestimmt.

Dann wurden drei der sechs verschmutzten Proben in einer automatischen Miniwaschmaschine zusammen mit fünf Baumwollfrottee-Proben gewaschen, wobei wie bei der vorstehend beschriebenen Vorwäsche vorgegangen wurde. Als Waschmittel wurde Tide, (gerüststoffhaltiges Waschmittel der Procter & Gamble Company) in einer Konzentration von 1200 Teilen pro Million in der Waschlösung verwendet. In diesem Hauptwaschgang wurde kein Schmutz-ablösendes Polymer eingesetzt. Dieses Hauptwaschverfahren wurde mit den restlichen drei verschmutzten Proben für jede Behandlung wiederholt. Nach dem Trocknen wurde die Reflexion jedes Flecks mit dem Gardner-Colorimeter (L_a) ermittelt. Für jede Probe wurde die prozentuale Fleckentfernung unter Anwendung folgender Gleichung berechnet:

$$\% \text{ Entfernung} = \frac{L_a - L_b}{L_v - L_b} \times 100$$

Die prozentuale Entfernung bei jeder Behandlung wurde berechnet als Mittelwert der sechs Proben, und die entsprechenden Werte sind für die verschiedenen, bei der Vorwäsche verwendeten Oberflächenaktiven in der folgenden Tabelle aufgeführt. Ein Vergleichsversuch, bei dem Milease T allein bei der Vorwäsche, unter anschliessender Hauptwäsche mit Tide, und ein weiterer Vergleichsversuch, bei dem kein

Milease T, aber Tide bei der Hauptwäsche verwendet wurde,
sind in die Tabelle eingeschlossen.

<u>Oberflächenaktive bei Vorwäsche</u>	<u>% Entfernung</u>
Milease T allein	86
Tide allein (kein Milease T)	10
Talgalkoholsulfat	73
C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat	53
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat	61
+C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat mit durchschnittlich 2,25 Mol Ethylenoxid (d.h. (EO) _{2,25})	20
+C _{11,2} linear-Alkyl- benzolsulfonat	28
+C _{11,8} linear-Alkylbenzolsulfonat	17
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat	64
C ₁₂ -Alkoholsulfat (EO) ₁	73
C ₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₂	70
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₃	57
+C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat (EO) ₁	12
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat	48
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₂	53
+ bezeichnet unverträgliche Oberflächenaktive	

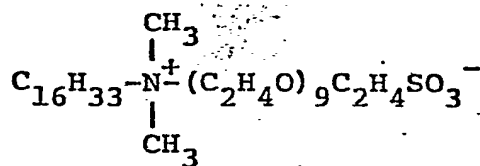
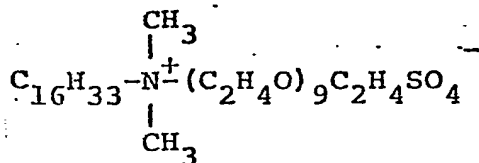
Diese Werte demonstrieren die ausgezeichnete Schmutzentfernung, die man erzielt, wenn das Schmutz-ablösende Polymer bei der Vorwäsche mit einem verträglichen anionischen Oberflächenaktiven kombiniert wird, und die drastische Abnahme der Schmutzentfernung, wenn man das Polymer bei der Vorwäsche mit einem der unverträglichen Oberflächenaktiven kombiniert.

Im wesentlichen analoge Ergebnisse werden erhalten, wenn man in obigem Verfahren anstelle von Milease T die Schmutz-ablösenden Polymeren A bis D gemäss vorstehender Tabelle 1 verwendet.

Ferner erhält man im wesentlichen analoge Ergebnisse, wenn das bei der Vorwäsche verwendete Waschmittel zusätzlich etwa 1 bis 60 % eines Waschmittelgerüststoffs enthält, zum Beispiel einen wasserunlöslichen Alumino-silicat-Gerüststoff, beispielsweise hydratisierten Zeolit A mit einer Teilchengrösse von 1 bis 10 Mikron, Natriumtripolyphosphat, Natriumpyrophosphat, Natriumcarbonat oder Natrium-2-hydroxy-1,1,3-propan-tricarboxylat.

Ferner werden gleichwertige Ergebnisse erzielt, wenn das bei der Vorwäsche verwendete Waschmittel zusätzlich etwa 1 bis etwa 20 % eines Co-Oberflächenaktiven, bestehend aus Nonylphenol, kondensiert mit etwa 9,5 Mol Ethylenoxid, Dodecylphenol, kondensiert mit etwa 12 Mol Ethylenoxid, Dinonylphenol, kondensiert mit etwa 15 Mol Ethylenoxid, Diisooctylphenol, kondensiert mit etwa 15 Mol Ethylenoxid, Tridecanonylphenol, kondensiert mit etwa 6 Mol Ethylenoxid, Myristylalkohol, kondensiert mit etwa 10 Mol Ethylenoxid, Kokosnussfettalkohol, kondensiert mit etwa 6 Mol Ethylenoxid,

Kokosnussfettalkohol, kondensiert mit etwa 9 Mol Ethylen-oxid,



oder Gemische dieser Oberflächenaktiven enthält.

Beispiel 2

Unter Anwendung des Verfahrens von Beispiel 1 wird das Schmutzablösevermögen folgender Waschmittel ermittelt. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst, die das jeweils zusammen mit Milease T-Polymer bei der Vorwäsche verwendete oberflächenaktive Mittel und die mit diesen Waschmitteln erzielte prozentuale Schmutzentfernung aufführt.

<u>Oberflächenaktive bei Vorwäsche</u>	<u>% Entfernung</u>
C ₉₋₁₁ -Alkoholsulfat	89
C ₉₋₁₁ -Alkoholsulfat (EO) ₃	85
C ₉₋₁₁ -Alkoholsulfat (EO) ₆	87
C ₉₋₁₁ -Alkoholsulfat (EO) ₈	86
Milease T allein	90

Oberflächenaktive bei Vorwäsche

% Entfernung

C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat	90
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₃	83
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₆	88
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₉	91
Milease T allein	93
C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat	69
+C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat (EO) _{2,25}	14
C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat (EO) ₆	89
C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat (EO) ₉	88
Milease T allein	89
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat	85
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₃	88
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) _{6,5}	89
C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat (EO) ₇	90
Tide allein (kein Milease T)	15

+ = bezeichnet unverträgliches oberflächenaktives Mittel

Beispiel 3

Ein körniges Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzung wurde auf folgende Weise hergestellt:

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew. %</u>
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₂	14,0
Natriumaluminosilicat (Zeolit A)	15,0
Natriumpyrophosphat	11,7
Natriumsilikat (2,0 r)	12,0
Polyethylenglycol-6000	0,9
Natriumpolymetaphosphat-(NaPO ₃) ₂₁	0,9
Milease T	1,7
Natriumsulfat und Bestandteile geringer Menge	Rest auf 100

Milease T, Polyethylenglycol-6000 und Natriumpolymetaphosphat werden miteinander vermischt und zu Flocken verarbeitet. Die restlichen Komponenten werden in einem Seifenmischer gemischt, zu Körnchen sprühgetrocknet und mit den Flocken vermischt, derart, dass das fertige Produkt obige Zusammensetzung aufweist.

Das Schmutzablösevermögen dieses Gemischs wurde wie folgt getestet. Zwei identische Ladungen von jeweils 2,7 kg Gewicht, bestehend aus 41 % Baumwollgewebe, 47 % Polyester/Baumwollgewebe und 12 % Polyestergewebe wurden vorbereitet. 12 14 x 14 cm grosse Proben aus Polyester-Doppelgewirk wurden zum Bündel A und drei derartige Proben zum Bündel B zugegeben. Das Bündel B wurde in Tide, einem handelsüblichen, gerüststoffhaltigen Waschmittel der Procter & Gamble Company gewaschen. Das Bündel A wurde viermal mit dem oben angegebenen Gemisch gewaschen, wobei nach jeder Wäsche jeweils drei Polyesterproben

entnommen wurde. Die Bündel wurden zwischen den Waschvorgängen getrocknet.

Die Proben wurden, wie in Beispiel 1 beschrieben, befleckt und gelagert. Die Proben aus Bündel B wurden dann wieder mit Tide gewaschen, während die zwölf Proben aus Bündel A mit obigem Gemisch gewaschen wurden. Sämtliche Waschvorgänge erfolgten in einer automatischen Waschmaschine vom Typ Kenmore Modell 80 in Leitungswasser der Stadt Cincinnati (Wasserhärte 7,66 bis 9,58°) von 37,8 °C unter Anwendung von einem Becher (77 g) Waschmittel.

Die mittlere prozentuale Schmutzentfernung wurde unter Verwendung eines Gardner-Colorimeters wie in Beispiel 1 ermittelt. Die Ergebnisse sind nachstehend zusammengefasst:

<u>Vorwäsche</u>	<u>Hauptwäsche</u>	<u>% Entfernung</u>
1 x mit Tide	1 x mit Tide	14
1 x mit Milease T	1 x mit Milease T	15
2 x mit Milease T	1 x mit Milease T	53
3 x mit Milease T	1 x mit Milease T	77
4 x mit Milease T	1 x mit Milease T	87

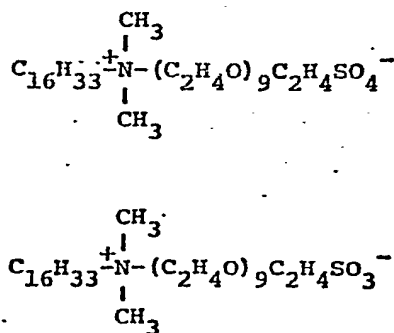
Diese Werte demonstrieren das ausgezeichnete Schmutzablösevermögen, das man bei längerer Verwendung der erfindungsgemässen Mittel erzielt.

Im wesentlichen ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man das in obigem Gemisch verwendete anionische oberflächenaktive Mittel ganz oder teilweise durch ein C₁₀₋₁₁-Alkoholsulfat, C₁₂₋₁₃-Alkoholsulfat, C₁₄₋₁₅-Alkoholsulfat, ein mit

etwa 1 Mol Ethylenoxid kondensiertes C_{12} -Alkoholsulfat, ein mit etwa 3 Mol Ethylenoxid kondensiertes C_{12-13} -Alkoholsulfat, ein mit etwa 2 Mol Ethylenoxid kondensiertes C_{13} -Alkoholsulfat, ein mit etwa 7 Mol Ethylenoxid kondensiertes C_{14-15} -Alkoholsulfat oder Gemische dieser Oberflächenaktiven ersetzt.

Ähnliche Ergebnisse werden ferner erzielt, wenn man anstelle von Milease T die in der vorstehenden Tabelle 1 aufgeführten Schmutz-ablösenden Polymeren A bis D verwendet.

Gleichwertige Ergebnisse erzielt man ferner, wenn das Waschmittel zusätzlich etwa 1 bis etwa 20 % eines der folgenden Co-Oberflächenaktiven



oder Gemische davon enthält.

Gute Ergebnisse werden auch erhalten, wenn die Waschmittel nicht mehr als etwa 10 % folgender Co-Oberflächenaktiven enthalten: Nonylphenyl, mit etwa 9,5 Mol Ethylenoxid kondensiert, Dodecylphenol, mit etwa 12 Mol Ethylenoxid kondensiert, Dinonylphenol, mit etwa 15 Mol Ethylenoxid kondensiert, Diisooctylphenyl, mit etwa 15 Mol Ethylenoxid kondensiert, Tridecanonylphenol, mit etwa 6 Mol Ethylenoxid kondensiert, Myristylalkohol, mit etwa 10 Mol Ethylenoxid kondensiert, Kokosnussfett-

alkohol, mit etwa 6 Mol Ethylenoxid kondensiert, Kokosnussfettalkohol, mit etwa 9 Mol Ethylenoxid kondensiert, oder Gemische davon.

Beispiel 4

Ein körniges Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzung wird nach dem Verfahren von Beispiel 3 hergestellt. Ausser der Bildung von Flocken kann die Milease auch mit dem Polyethylenglycol-6000 in der in der US-PS 4 020 015 (Bevan) beschriebenen Art kombiniert werden.

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew. %</u>
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat	14,0
Natriumtripolyphosphat	25,0
Natriumsilicat (2,0r)	11,5
Polyethylenglycol 6000	0,9
Milease T	1,7
Natriumsulfat und Bestandteile geringer Menge	Rest auf 100

Obiges Gemisch reinigt die damit gewaschene Wäsche ausgezeichnet und erteilt Schmutzablösevermögen. Im wesentlichen ähnliche Ergebnisse erzielt man, wenn das Gemisch zusätzlich Natrium-C_{11,8}-linear-alkylbenzolsulfonat in einer Menge von etwa 1 % enthält.

Beispiel 5

Ein körniges Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzung wird nach dem Verfahren von Beispiel 3 hergestellt. Dieses Gemisch, das keine Phosphatbestandteile enthält, zeigt ausgezeichnete Reinigungswirkung und Schmutzablösevermögen.

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew. %</u>
C ₁₄₋₁₅ -Alkoholsulfat (EO) ₇	20,0
Natriumaluminosilicat (Zeolit A)	25,0
Natriumsilicat (2,4r)	20,0
Polyethylenglycol 6000	0,9
Milease T	1,7
Natriumsulfat und Bestandteile geringer Menge	Rest auf 100

Im wesentlichen gleiche Ergebnisse erzielt man, wenn obiges Gemisch zusätzlich etwa 3 % C₁₄₋₁₅-Alkoholsulfat (EO)₁ enthält.

Beispiel 6

Ein phosphatfreies, körniges Waschmittel der nachstehenden Zusammensetzung wird nach dem Verfahren von Beispiel 3 hergestellt. Dieses Gemisch reinigt damit gewaschene Textilien ausgezeichnet und verleiht Schmutzablösevermögen.

<u>Bestandteil</u>	<u>Gew. %</u>
C ₁₂₋₁₃ -Alkoholsulfat (EO) ₂	16,0
Natriumcarbonat	20,0
Natriumsilicat (2,4r)	20,0
Polyethylenglycol 6000	0,9
Milease T	1,7
Natriumsulfat und Bestandteile geringer Menge	Rest auf 100

Zusammenfassung:

Beschrieben werden Waschmittel, besonders wirksam zur Entfernung von öligen Verschmutzungen aus hydrophoben Fasern wie Polyester, die spezifische anionische oberflächenaktive Mittel und Polymere, die Schmutz aus Polyester lösen, enthalten und nur begrenzte Mengen bestimmter unverträglicher anionischer oberflächenaktiver Mittel aufweisen dürfen. Auch das Verfahren zum Waschen von Textilien in wässrigen Lösungen dieser Waschmittel wird beschrieben.

030009/0565

ORIGINAL INSPECTED